

PCT

WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION
International Bureau



INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification⁴ : C07C 31/20, 29/10	AI	(11) International Publication Number: WO 85/ 04393 (43) International Publication Date: 10 October 1985 (10.10.85)
(21) International Application Number: PCT/US85/00510 (22) International Filing Date: 28 March 1985 (28.03.85) (31) Priority Application Number: 594,268 (32) Priority Date: 28 March 1984 (28.03.84) (33) Priority Country: US (71) Applicant: UNION CARBIDE CORPORATION (US/ US); 39 Old Ridgebury Road, Danbury, CT 06817 (US). (72) Inventors: BEST, Robert, Duncan ; 2303 Windham Road, South Charleston, WV 25303 (US). COLLIER, Joseph, Augustus ; 935 Harmony Lane, South Char- leston, WV 25303 (US). KEEN, Brian, Terry ; 1528 Autumn Road, Charleston, WV 25314 (US). ROB- SON, John, Howard ; 1429 Wilkie Drive, Charleston, WV 25314 (US).		(74) Agent: BALMER, Norman, L.; Union Carbide Cor- poration, Law Department - E134, 39 Old Ridgebury Road, Danbury, CT 06817 (US). (81) Designated States: AU, BG, BR, JP, KR, RO, SU. Published <i>With international search report. Before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of the receipt of amendments.</i>
(54) Title: PROCESS FOR THE PRODUCTION OF ALKYLENE GLYCOLS WITH METALATE-CONTAINING SOLID (57) Abstract Alkylene glycols are produced by the reaction of alkylene oxide with water in the presence of a metalate-containing solid wherein the metalate is in association with electropositive complexing sites on a solid support such as an anion ex- change resin.		

⑫ 特 許 公 報 (B2)

平5-47528

⑮ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑯公告 平成5年(1993)7月19日

C 07 C 31/20
B 01 J 23/22
23/28
23/30
C 07 B 61/00
C 07 C 29/10
31/20
35/14

3 0 0

A 6958-4H
X 8017-4G
X 8017-4G
X 8017-4G
Z 8827-4H
6958-4H
8827-4H

発明の数 1 (全20頁)

⑰発明の名称 メタレート含有固形物を使用するアルキレングリコールの製造方法

審 判 平3-9679

⑱特 願 昭60-501444

⑲国際出願 PCT/US85/00510

⑳出 願 昭60(1985)3月28日

㉑国際公開番号 WO85/04393

㉒国際公開日 昭60(1985)10月10日

㉓公表番号 昭61-501630

㉔公 表 日 昭61(1986)8月7日

優先権主張 ㉕1984年3月28日㉖米国(US)㉗594,268

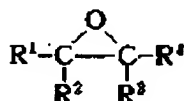
⑱発 明 者 ベスト、ロバート、ダ アメリカ合衆国、ウェスト・バージニア州、25303、サウ
ンカン ス・チャールストン、ウインハム・ロード 2303番
⑱発 明 者 コリアー、ジョセフ、 アメリカ合衆国、ウェスト・バージニア州、25303、サウ
オーガスタス ス・チャールストン、ハーモニー・レーン 935番
⑱発 明 者 キーン、ブライアン、 アメリカ合衆国、ウェスト・バージニア州、25314、チャ
テリー ールストン、オータム・ロード 1528番
⑱発 明 者 ロブソン、ジョン、ハ アメリカ合衆国、ウェスト・バージニア州、25314、チャ
ワード ールストン、ウилキー・ドライブ 1429番
⑲出 願 人 ユニオン、カーバイ アメリカ合衆国 コネチカウト州、06817、ダンバリー、
ド、コーポレーション オールド・リッジバリー・ロード 39番
⑲代 理 人 弁理士 高木 六郎 外1名
審判の合議体 審判長 茂原 正春 審判官 今村 定昭 審判官 弘 貴 謙 二
⑲参 考 文 献 特開 昭56-20529 (JP, A)

1

2

㉚請求の範囲

1 式:



(式中、R¹、R²、R³及びR⁴は同一であるか又は異なっており、水素、1個と10個との間の炭素原子を有するアルキル、12個までの炭素原子を有する単環式及び二環式のアリール、7ないし10個の炭素原子を有するアルカリール、7ないし15個の炭素原子を有する単環式又は二環式のアラルキ

ル、2個又は3個の炭素原子を有するアルケニル、3ないし8個の炭素原子を有するシクロアルキル、ならびに3ないし8個の炭素原子を有するR¹、R²、R³及びR⁴のうちの2個を結合させた環構造である)で表わされるアルキレンオキシドと水とを、正の酸化状態を有する多価金属の選択率増強メタレートアニオンの選択率増強量の存在下に反応させることによるアルキレングリコールの製造方法において、

10 該方法を、固体支持体上の式:



(式中、Nは支持体に直接的又は間接的に結合

し、各Rは同一であるか、又は異なることができ
 水素、6ないし8個の炭素原子を有する単環式ア
 リールもしくはアラルキル、7ないし9個の炭素
 原子の単環式アラルキル、又は1ないし6個の炭
 素原子のアラルキルもしくはアルコキシであり、そ
 してnは十分なR基が供給されてXの残余原子価
 を満たしていることを示す)

で表わされる電気陽性錯化部位と会合している該
 メタレートアニオンであつて、実質的に水不溶性
 の状態を保持しながら、モノアルキレングリコ
 ールの製造に対する選択率を増強させる該メタレ
 ートアニオンから成るメタレート含有固体を伴う不
 均一系で行なうことを特徴とする前記方法。

2 メタレートアニオンが構造:



(式中、Mは正のファンクショナル酸化状態を有
 する多価金属原子であり、qはメタレートアニオ
 ンの負電荷であり、そしてAはMの残余原子価
 を満たすための1種又はそれ以上の置換基であつ
 て、しかも二重結合酸素及びーOーより成る群か
 ら選択され、この場合、少なくとも1個のAがー
 Oーである)

により表わされる特許請求の範囲第1項記載の方
 法。

3 アルキレンオキシドがエチレンオキシドであ
 る特許請求の範囲第1項記載の方法。

4 メタレートアニオンがモリブデート、タン
 グステート、メタバナデート、水素ピロバナデ
 ート、及びピロバナデートの少なくとも1種より成
 る特許請求の範囲第1項記載の方法。

5 反応を20℃及び200℃の間の温度で行う特
 許請求の範囲第1項記載の方法。

6 固体支持体がアニオン交換樹脂より成る特
 許請求の範囲第1項記載の方法。

7 電気陽性錯化部位が第4級アンモニウム基よ
 り成る特許請求の範囲第1項記載の方法。

8 固体支持体が第4級アンモニウム電気陽性錯
 化部位を有するアニオン交換樹脂より成る特許
 請求の範囲第1項記載の方法。

9 反応の温度が80℃ないし140℃であり、水対
 アルキレンオキシドのモル比が1:1と40:1との
 間である特許請求の範囲第1項記載の方法。

10 メタレートアニオン対アルキレンオキシド
 のモル比が0.01:1ないし20:1である特許請求

の範囲第1項記載の方法。

11 R¹、R²、R³及びR⁴がアルキルである特許
 請求の範囲第1項記載の方法。

12 R¹、R²、R³及びR⁴がメチルである特許請
 求の範囲第1項記載の方法。

13 Nがアルキレン基、シリル基又はシロキシ
 基を介して固体支持体に結合している特許請求の
 範囲第1項記載の方法。

14 電気陽性錯化部位がプロトン化第三級アミ
 ンより成る特許請求の範囲第1項記載の方法。

15 メタレートアニオンがモリブデート、タン
 グステート、メタバナデート、水素ピロバナデ
 ート、及びピロバナデートのうちの少なくとも1種
 であり、且つ反応を20℃と200℃の間の温度で行
 う特許請求の範囲第1項記載の方法。

16 Nがアルキレン基、アリーレン基、シリル
 基又はシロキシ基を介して固体支持体に結合して
 いる特許請求の範囲第1項記載の方法。

17 固体支持体がアニオン交換樹脂であり、し
 かも方法を80℃ないし140℃の温度において行う
 特許請求の範囲第1項記載の方法。

18 アルキレンオキシドがエチレンオキシドよ
 り成る特許請求の範囲第1項記載の方法。

19 固体支持体がスチレンージビニルベンゼン
 共重合体より成る特許請求の範囲第1項記載の
 方法。

20 支持体が乾燥支持体1グラム当たり交換容
 量0.5ないし5ミリ当量を有する特許請求の範囲
 第1項記載の方法。

21 方法を連続式で行う特許請求の範囲第1項
 記載の方法。

明細書

本発明は不均一系におけるアルキレンオキシド
 と水とからのアルキレングリコールの製造方法に
 関する。本発明により、対応するアルキレングリ
 コールを生成するためのアルキレンオキシドの加
 水分解が固体支持体上の電気陽性錯化部位
 (electropositive complexing site) に会合して
 いる選択性増強メタレートアニオンの存在下に行
 われる。選択性増強メタレートアニオンは二重結
 合酸素を有する多価金属を含有するアニオンとし
 て特徴づけられる。該アニオンは遊離イオンの形
 態にある場合に加水分解反応の、モノアルキレ
 ングリコールに対する選択性を強める。本発明によ

り、たとえメタレートが加水分解中に固体支持体と会合状態にあるとしても、遊離イオン形態の選択性増強メタレートアニオンに付随する選択性増強作用が得られることがわかった。

序 論

例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール及びブチレングリコールのようなアルキレングリコールの工業的な製造方法は大きなモル過剰の水の存在下における、対応するアルキレンオキシドの液相水和反応を包含する（例えばKirk-Othmer の Encyclopedia of Chemical Technology、第11巻、第3版、第939頁（1980年）参照）。該加水分解反応は典型的には適度な温度、例えば約100℃から約200℃までにおいて、アルキレンオキシド1モル当り15モル以上の水を反応帯域に供給することにより行う。該加水分解反応の主要な副生物は例えばジアルキレングリコール、トリアルキレングリコール及びテトラアルキレングリコールのようなジグリコール及びポリグリコールである。ジグリコール及びポリグリコールの生成は主としてアルキレンオキシドとアルキレングリコールとの反応に起因すると思われる。一般的にアルキレンオキシドは、それらが水と反応性であるよりも、より一層アルキレングリコールと反応性であるので、水との反応を優勢とし、それによりモノグリコール生成物に対する工業的に魅力のある選択率を得るためには大過剰の水が使用される。

加水分解反応混合物からアルキレングリコールを回収しなければならないので、水が大過剰であると、エネルギーを浪費する手順になってしまう。典型的には、蒸発により水を除去してアルキレングリコール含有残留物を残し、この残留物を蒸留により精製する。従つて、モノグリコール生成物への選択性を維持したり高めたりしながら水の使用量を減少させることがエネルギー効率の観点から有利である。

加水分解反応は非接触で進行するが、酸または塩基触媒の存在は反応速度を高める。しかしながら、酸および塩基触媒は欠点を有している。例えば、塩基触媒はモノグリコール生成物の形成に対して一般に選択性ではなく、酸触媒は典型的には腐食問題が伴う。故に、商業的方法是典型的には比較的中性の加水分解条件（例えば、pH 6～10）

を利用する。

アルキレンオキシドの水和に使用するために提案された多くの酸触媒の代表例としては、フッ素化アルキルスルホン酸イオン交換樹脂（1979年8月21日発行の米国特許第4165440号）；カルボン酸およびハロゲン酸（1978年9月5日発行の米国特許第4112054号）；強酸型カチオン交換樹脂（1978年8月15日発行の米国特許第4107221号）；脂肪族モノーおよび／またはポリカルボン酸（1976年1月20日発行の米国特許第3933923号）；カチオン交換樹脂（1962年11月6日発行の米国特許第3062889号）；酸性ゼオライト（1962年4月3日発行の米国特許第3028434号）；二酸化イオウ（1967年9月24日発行の米国特許第2807651号）；トリハロゲン酢酸（1949年6月7日発行の米国特許第2472417号）；および銅助触媒化リン酸アルミニウム（1977年3月29日発行の米国特許第4014945号）がある。

酸触媒のほかに、二酸化炭素の存在下でのアルキレンオキシドの水和用の触媒が多く提案された。これらの触媒としては、クロリド、ブロミドおよびヨーダイドなどのアルカリハライド；テトラメチルアンモニウムヨーダイドおよびテトラメチルアンモニウムブロミドなどの第四級アンモニウムハライド（英国特許第1177877号）；トリエチルアミンおよびピリジンなどの有機第3アミン（西独公開特許出願第2615595号（1976年10月14日）、および1981年12月22日発行の米国特許第4307256号）；第四級ホスホニウム塩（1979年7月3日発行の米国特許第4160116号）；および部分アミン中和スルホン酸触媒、例えば、部分アミン中和スルホン酸樹脂（1983年7月12日発行の米国特許第4393254号）が挙げられる。

アルキレンオキシドの加水分解用触媒としての金属酸化物を含む金属含有化合物が種々提案された。例えば、1938年12月27日発行の米国特許第2141443号は、脱水用金属酸化物、例えば、アルミナ、トリア、またはタングステン、チタン、バナジウム、モリブデンまたはジルコニウムの酸化物の存在下におけるアルキレンオキシドと水との反応によるグリコールの製造を開示している。反応は、液相でかつこの液相を維持するのに適した温度および圧力の条件下で行う。特許権者は、実施例7において、黄色のタングステン酸触媒を、

これとシリコンエステル／アルコール／水混合物とを混合した後、乾燥することによつて機械的により安定にすることを開示している。同様に、1957年9月24日発行の米国特許第2807651号には、アルカリ金属塩基、アルコール、チタン、タン

グステンおよびトリムの酸化物、 NiSO_4 のような或る種の金属塩、 BF_3 のような酸形成塩、ならびにZn、Sn、及びFeの各塩化物、アルミニウムヒドロシリケートのような或る種のヒドロシリケート及び酸性化ヒドロシリケート、低級アルキル第三級アミン（トリメチル、トリエチル及びトリアミルのような）、ならびにジエチルサルフェートのような或る種の有機塩によりアルキレンオキシドと水との反応を触媒作用させることは公知であると記載されている。

また、 α -オレフィンの1, 2-エポキシドおよび有機ヒドロパーオキシドを製造するための触媒の成分として、多くの遷移金属及びその他の金属の化合物、例えば、バナジウム、モリブデン、タングステン、チタン、クロム、ジルコニウム、セレン、テルリウム、タンタル、レニウム、ウラン、およびニオブウムも提案された。これらの金属はしばしば後の加水分解反応中に存在する。例えば、1969年10月28日発行の米国特許第3475499号の実施例IおよびIIには、炭素原子数11~15個のノルマル α -オレフィン混合物をモリブデンナフタネート触媒の存在下でエチルベンゼンヒドロパーオキシドによりエポキシ化したことが開示されている。蒸留後、1, 2-エポキシドおよびモリブデン含有触媒を含有する残留物を0.5%の水酸化ナトリウムを含有する水と90℃の温度で接触させた。その反応生成物を蒸留し、1, 2-エポキシドの転化率は100%であると報告され、1, 2-グリコールへの選択率は94%であると報告された。

もつと最近では、1981年7月7日発行の米国特許第4277632号は、モリブデンおよびタングステンよりなる群から選択される少なくとも1種の触媒の存在下でアルキレンオキシドの加水分解によつてアルキレングリコールを製造する方法を開示している。この特許は、触媒は金属モリブデン又は金属タングステン、あるいはその無機又は有機化合物、例えば、オキシド、酸、ハライド、リン化合物、ポリ酸、酸およびポリ酸のアルカリ金属

およびアルカリ土類金属、アンモニウム塩および重金属塩、および有機酸塩であつてもよいと開示している。開示された方法の対象は、ポリグリコールなどの多少の量の副生物を形成することのない化学量論値の1~5倍量の水が存在するアルキレンオキシドの加水分解であると述べられている。反応は二酸化炭素の存在下で行い得るが、窒素、空気等の存在下で反応を行うときには、反応混合物の圧力を5~10の範囲の値に調整する必要があると述べられている。日本公開特許特開昭54-128507(1979年10月5日公開)は、金属タングステンおよび／またはタングステン化合物を使用してアルキレンオキシドおよび水からアルキレングリコールを製造する方法を開示している。

日本公開特許特開昭56-073035(1981年6月17日)は、チタン、ジルコニウム、バナジウム、ニオブウム、タンタルおよびクロムよりなる群から選ばれる少なくとも1つの元素を含有する化合物よりなる触媒の存在下、二酸化炭素雰囲気でアルキレンオキシドを加水分解する方法を開示している。上記の化合物としては、オキシド、スルフィド、酸、ハライド、リン化合物、ポリ酸、酸およびポリ酸のアルカリ金属塩、酸およびポリ酸のアンモニウム塩、および酸の重金属塩がある。

日本公開特許特開昭56-073036(1981年6月17日公開)は、アルミニウム、シリコン、ゲルマニウム、すず、鉛、鉄、コバルトおよびニッケルよりなる群から選ばれる少なくとも1つの元素を含有する化合物よりなる触媒の存在下、二酸化炭素雰囲気でアルキレンオキシドを加水分解する方法を開示している。

日本公開特許特開昭56-92228(1981年7月25日公開)は純度の高いアルキレングリコールを製造する方法に関する。この開示は、二酸化炭素の存在下でのアルキレンオキシドの加水分解工程からモリブデンおよび／またはタングステン含有触媒を回収する蒸留手順に向けられている。この出願には、触媒はモリブデンおよびタングステンの化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物であり、この化合物はアルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、第四級アンモニウム塩および第四級ホスホニウム塩よりなる群から選ばれる少なくとも1種の添加剤との組合せであつてもよいと述べられている。好ましい触媒

はモリブデン酸、モリブデン酸ナトリウム、モリブデン酸カリウム、タングステン酸、タングステン酸ナトリウムおよびタングステン酸カリウムであると述べられている。ヨウ化カリウムが実施例で用いられた唯一の添加剤である。

米国特許4551566号明細書は水溶性バナジン酸塩の存在下で隣位アルキレンオキシドと水との反応によつて高選択性でモノアルキレングリコールを製造する方法を開示している。従つて、モノグリコール生成物への選択性が良好な開示方法を使用すると、水対アルキレングリコールの比は、より低い比を用いることができる。バナデートと反対のイオンを選んで用いた反応条件下で水溶性バナジン酸塩を得ているが、アルカリ金属、アルカリ土類金属、第四級アンモニウム、アンモニウム、銅、亜鉛および鉄が提案されたカチオンである。また、バナデートを塩の形態またはシリカ、アルミナ、ゼオライトおよび粘土などの担体に担持して反応系中に導入することが開示されている。バナデートイオンは、水溶性であるので、反応系から損失することがあり、これを反応帯域からの流出物から回収する手段を備えなければならない。

不都合なことにはバナジン酸カルシウムのようなバナデートアニオンならびに不溶性モリブデート及びその他のメタレート塩は、水溶性メタレートによつて達成できるモノグリコール生成物に向つての選択性を与えるとは思われぬ。メタレートの回収問題は工業的規模の技術の利用を考慮するに当つて重要なファクターである。

1982年8月27日発行の特開昭57-139026号公報は二酸化炭素と触媒としてのハロゲン型アニオン交換樹脂との存在下におけるアルキレンオキシドの加水分解法を開示している。例示されている触媒はDow Chemical Companyから入手される塩素型アニオン交換樹脂〔Dowex MSA-1(商標)〕及び類似のヨウ素型アニオン交換樹脂である。アルキレンオキシド対水のモル比約0.66においてモノエチレングリコールに対する選択率は塩素型アニオン交換樹脂を使用して91%であり、ヨウ素型アニオン交換樹脂を使用して89.6%であることが報告されている。該出願明細書は二酸化炭素の不存在下においてモノエチレングリコールに対する選択率3N.8%が得られ、生成物に不快臭

が認められたことを開示している。いかなるアニオン交換樹脂も存在せず、しかも二酸化炭素の存在下においてはモノアルキレングリコールに対する選択率は37.5%であることが報告された。実施例はすべて150℃の温度における油浴中に浸漬したオートクレーブ中において行われた。該開示は最高液温は130℃であり、反応は90分間行われたことを報告している。該出願明細書は、二酸化炭素雰囲気を使用しない比較例において生じた不快臭の発生源を特に示さなかつたけれど、それはアニオン交換樹脂の分解の結果であることがあり得る。

米国特許第4579982号明細書は、水相、水不混和性液相及びメタレートアニオン含有物質より成り、この場合水不混和相におけるメタレートアニオン含有物質の濃度が水相におけるそれよりも大きい反応溶媒を使用する、モノアルキレングリコールに対する増強された選択率を伴つたアルキレンオキシドの加水分解法に関する。

20 発明の概観

本発明により、アルキレンオキシドと水とからのモノアルキレングリコールの生成の選択率を増強する方法が提供される。本発明にしたがい、固体支持体上の電気陽性錯化部位と会合している、選択率増強量の選択率増強メタレートアニオンの存在下にアルキレンオキシドの加水分解が行われる。接触は対応するアルキレングリコールを生成するのに十分な温度及び圧力下において行われる。

30 好都合なことには、電気陽性錯化部位を通してのメタレートと固体支持体との会合により、該メタレートが水不溶性である場合に存在するであろう加工利益が得られる。更にメタレートが、水溶性メタレートの特性であるモノアルキレングリコールに対する選択率を増強する活性を与えることができるということもわかつた。

したがつて、本発明方法は経済的に魅力のある態様における工業的規模のモノアルキレングリコールの生成に対して特に魅力的である。その上、本発明方法は水対アルキレンオキシドの比を減少させながら、しかも一方において慣用の工業的加水分解法において達成し得る、モノアルキレングリコールに対する選択率に対して、たとえ改良されないととしてもそれに匹敵する該選択率を達成す

11

ることができる。しかしながら、例えば現存の製造装置を本発明に使用するのに逆適合 (retrofitting) させるのを容易にするために、現存の工業的規模操作において採用されている水対アルキレンオキシドの比を使用することも可能であり、このような場合にモノアルキレングリコールへの実質的に改良された選択率を得ることができる。

本発明方法に関して、メタレートとの会合のための電気陽性錯化部位の水不溶性供給原料として、便宜的に入手し得るアニオン交換樹脂を使用することができることもわかった。

メタレート含有固体についての検討

アルキレンオキシド及び水と、固体支持体上の電気陽性錯化部位と会合しているメタレートと接触させる。メタレートは、正のフアンクショナル酸化状態、例えば遷々には少なくとも+3、通常には+4ないし+7の酸化状態を有する少なくとも1種の多価金属原子Mと、慣用的には二重結合酸素原子として特徴づけられる少なくとも1種の酸素リガンドを含有するアニオン構造により特徴づけられる。該メタレートアニオンは下記式：



〔式中、qはアニオンの負電荷であつて通常には-1と-4との間であり、AはMの残余原子価を満たす1個又はそれ以上の置換基であつて、同一でも異なつていてもよく、そして例えば二重結合酸素：ハロゲン（例えば塩素、フッ素、ヨウ素）；-O-又は-S-、この場合酸素原子又は硫黄原子の残余原子価は遊離イオン形態であるか、又は金属原子（バイメタル又はポリメタル含有メタレートにおけるように）又は例えばアルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、ホスホニウム及びそれらに類似のカチオン類のような対イオンと結合しており；又は例えば炭素原子1ないし約12個を有するアルキル、アリアル、アシル、アルコキシ、アミノ、ホスフィノなどのような有機基；及びそれらの類似物であることができる〕により例証することができる。最も普通のAは-O-又は=Oである。たとえ出発オルガノメタレートにおけるAが-O-以外の、例えば塩素である場合であつても、該方法の過程において置換基が-O-によつて置換されて来ることがあり得る。

12

メタレートアニオンに対して特に好ましい金属にはバナジウム、モリブデン及びタングステンのような周期表の第Vb族及び第Vb族における金属が包含されるけれど、他の金属もまた使用することができる。特に有用な代表的なメタレートアニオンにはモリブデート、タングステート、メタバナデート、水素ピロバナデート及びピロバナデートが包含される（しかし、多くのメタレートアニオンに関する複雑な化学の故に操作上の化学種の正確な構造は異なることがある）。該メタレートアニオンは式： $[(MoO_4)^{-}]$ 、 $[(VO_3)^{-}]$ 、 $[(V_2O_7H)^{-}]$ 、 $[(V_2O_7)^{-}]$ 及び $[(WO_4)^{-}]$ により慣用的に特徴づけられるアニオンであることが多い。しかしながら、これらのメタレートアニオン、特にバナデートの化学は複雑であり、本方法の条件下における正確な化学式は異なるものであることが判明する場合があることが認められる。

バナジウム、タングステン及びモリブデンのメタレートアニオンを含めて、すべてのメタレートアニオンがアルキレンオキシドについて所望の活性を示すものではない。例えばパラモリブデート及びパラタングステートの各アニオン（添加されたメタレートアニオンとして）は、選択率を増強する活性は、たとえいくらか示すにしても低いことが観察されている。

しかしながら本発明の見地から、メタレートアニオン用の金属は環境中のアルキレンオキシドに関して、アニオン中におけるその親核性及び親電子性に基づいて選択する。例えばメタレートにおける金属はエチレンオキシドについて、同一条件下におけるレネートアニオンとしてのレニウムにより示される親核性よりも大きな親核性を展々有する。またメタレートとしての金属がエチレンオキシドについて同一条件下においてオルトバナデートにおけるバナジウム（その種として）により示されるよりは大きな親核性を有する場合が多い。

メタレートアニオン中の金属の親核性及び親電子性の各特性についての特に便宜な概算方法は実質的に同一の加水分解条件下ではあるけれど当モル量（アニオン基準）の目的メタレートアニオン及び対照アニオンを使用してモノエチレングリコールに対する生成速度及び選択率を比較することによる方法である。該方法を容易にするためにカ

チオンをナトリウムとすることができる。もしモノエチレングリコールに対する生成速度及び/又は選択率がレネートアニオンにより与えられるそれよりも低かつたならメタレートとしての該金属はエチレンオキシドに関して恐らくレネートにおけるレニウムよりも低親核性であろう。もしジエチレングリコール及びポリエチレングリコールの生成がグリコールの生成速度と無関係にオルトバナデートにより得られるそれよりも大きかつたなら、メタレートとしての該金属はエチレンオキシドに関して恐らくオルトバナデートよりも低親電子性であろう。

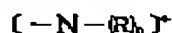
選択率増強メタレートアニオンはモノアルキレングリコール生成物に対する加水分解の選択性を強めるのでメタレートアニオンとアルキレンオキシドとの間に相互作用又は化学反応さえも起こると思われる。例えば米国特許第4667045号明細書を参照すべきである。メタレートアニオンとアルキレンオキシドとの間に生成するすべての中間種は、その生成速度よりも更に速やかにアルキレングリコールに加水分解すると思われる。すなわち、水の存在下においては、核磁気分光学のような技術による任意の中間種の化学的測定は現在において実行不能である。理論に制限されるものではないが、有用なメタレートアニオンはアルキレンオキシドと相互作用又は反応することのできるものであると思われる。

メタレートアニオンと会合するための電気陽性錯化部位は水不溶性支持体上にあり、該水不溶性支持体は有機質又は無機質であることができる。すなわち該水不溶性支持体は反応条件下において固体である。該電気陽性錯化部位及び水不溶性支持体は水、アルキレンオキシド及びアルキレングリコールと実質的に非反応性である。

好ましい電気陽性錯化部位及び水不溶性支持体は、それらの分解生成物がアルキレングリコール生成物の品質に悪影響を及ぼさないか、又はアルキレングリコール生成物から容易に除去することのできるものである。

典型的な電気陽性錯化部位としては、第4級アンモニウム基のような強い電気陽性錯化基、又はプロトン化第三級アミンのような中程度の電気陽性錯化基が、それらの安定性及び入手容易性の故に一般的に好ましい。

好適な電気陽性錯化基には一般式：



(式中、Nは支持体に直接的又は間接的に結合するものであり；そしてRは同一であるか、又は異なることができ、水素、炭素原子6～8個の単環式のアリールもしくはアラルキル、炭素原子7～9個の単環式アルカール、又は炭素原子1～約6個のアルキルもしくはアルコキシであり、しかもRは例えば、ヒドロキシアリール置換基のようなヒドロキシ基、ハロアルキル置換基、シリル置換基、シロキシ置換基などのような、アルキレンオキシド、アルキレングリコール又は水と実質的に非反応性である基により置換することができ；そしてnはNの残余原子価を満たすのに十分なR基が供給されていることを示す3であるを有するものを包含する。Rが低級アルキル、特にメチルである場合に電気陽性錯化部位の安定性が強められることがある。Nが複素環構造に含まれることもあり得る。そのような環構造は5個又は6個の環構成要素を含み、1個又は2個の構成要素は電荷担持中心Xであることが屢々ある。

電気陽性錯化部位は例えばアルキレン基、アリーレン基、シリル基又はシロキシ基を通して固体支持体に結合することができる。

電気陽性錯化部位を有する固体支持体には炭素、粘土及びガラスビーズのような無機基体が包含される。これらの支持体は吸着、反応又はグラフト重合を通して結合された電気陽性錯化部位を有することができる。例えば特開昭50-32085号及び特開昭52-26386号各公報を参照すべきである。またP. Tundoらの「Anion-Exchange Properties of Ammonium Salt Immobilized on Silica Gel」J. Am. Chem. Soc. 第104巻、第6547～6551頁(1982年)、及びP. Tundoらの「Phase-Transfer Catalyst Immobilized and Adsorbed on Alumina and Silica Gel」J. Am. Chem. Soc. 第104巻、第6551～6555頁(1982年)も参照すべきである。米国特許第4430496号明細書は不活性粒子上におけるシリルアルキルアンモニウム部位を開示している。

電気陽性錯化部位に対する適当な支持体には水不溶性アニオン樹脂が包含される。該樹脂は便宜上変動することができ、しかも実質的に任意の樹脂状組成物より成ることができる。該樹脂には例

えばポリアルキレン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリイミド、フェノール樹脂、ホルムアルデヒド樹脂、ポリウレタンなどを包含する付加重合体及び縮重合体のような高分子量の重合体及び共重合体が包含され、そして該電気陽性錯化部位は該樹脂上において吸着され、反応し、又はグラフトすることができる。多くの有用な樹脂は炭素をベースとするものであるけれど、シリカをベースとする樹脂もまた本発明方法に使用することができる。これらの樹脂にはジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、メチルビニルポリシロキサン、シアノアルキルメチルポリシロキサン及びフルオロアルキルポリシロキサンのようなオルガノシロキサン重合体が包含される。例えば第四級アンモニウム部位を有するオルガノシロキサン重合体に関する、1983年11月22日発行の米国特許第4417066号明細書を参照すべきである。米国特許第4410669号明細書は、シリカ型主鎖を有し、良好な熱安定性と化学腐食に対する不活性とを示すといわれる重合アンモニウム化合物を開示している。これらの特許明細書の両方とも参考として本明細書に組み入

れる。
炭素ベースとする樹脂の製造に使用することのできる単量体にはスチレン、ならびにメチルスチレン、エチルスチレン、ビニルナフタレン、3, 4, 6-トリメチルスチレン、クロロスチレン、メトキシスチレン、N, N-ジメチルアミノスチレン、ニトロスチレン、クロロスチレン、トリフルオロスチレン、トリフルオロメチルスチレン及びアミノスチレンのようなスチレン誘導体類；ブタジエン；アクリロニトリル及びアクリロニトリル誘導体；アクリル酸ならびにメチルアクリレート及びクロロメチルアクリレートのようなアクリレート類；メタクリル酸ならびにシクロヘキシルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート及びメチルメタクリレートのようなメタクリレート類；ジエチルマレエートのようなマレエート類；ジエチルマレートのようなフマレート類；メチルビニルケトン及びエチルイソプロピルケトンのようなビニルケトン類；ビニリデン類；アクリルアミド及びアクリルアミド誘導体類；ビニルアセテート、ビニルブチレート及びビニルカプロエートのような

脂肪族酸ビニルエステル類；ホルムアルデヒドと、例えばフェノール、キシレン、尿素、メラミン；ビスフェノールA；ジクロロジフェニルスルホンのようなスルホン類；ホスゲン；トルエンジイソシアネート；エチレングリコールのようなポリオール類；エポキシブタジエン；などが包含される。

強度及び耐薬品性の目的に対して該樹脂を架橋することが好ましい。架橋することのできる代表的な樹脂にはスチレン-ジビニルベンゼン、スチレン-グリコールジメタクリレート、アニリン-ホルムアルデヒド、アリールポリアミン-ホルムアルデヒド、フェノール-ホルムアルデヒド、ポリアクリレート、などが包含される。一般的に供給される架橋剤の量は該樹脂を製造するのに使用される単量体を基準にして約4又は5ないし30又は40モル%の量である。

該樹脂の製造に使用することのできる架橋剤にはジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、ジビニルナフタレン、ジビニルエチルベンゼン、トリビニルベンゼン、ジビニルジフェニルメタン、ジビニルベンジル、ジビニルスルホン、ジビニルケトン、ビス(ビニルピリジノエチル)エチレンジアミン、ジアリルフタレート、トリアリルアミン、N, N'-エチレンジアクリルアミド、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリアリルイソシアヌレート及びジアリルメラミンが包含される。

該樹脂は膨潤性ゲル、セミ多孔性(semi-porous)もしくはアイソ多孔性(iso-porous)の樹脂、又はマクロ多孔性(macro-porous)(マクロ網状)樹脂のような多くの形態を取ることができる。該樹脂は球形又は不規則な粒子であることができ、これは順に大きな固体構造上に支持されることができる。該樹脂の寸法は約0.1ないし5mm(例えば0.3ないし1又は2mm)であることが多い。

第四級アミン部位及び第三級アミン部位を有するアニオン交換樹脂は市販されている。これらの樹脂にはRohm & Haas Gより入手されるAmberlite(商標)IRA-68、IRA-60及びXE-258の各樹脂のようなアクリルマトリックス；

Rohm & Haas Coから入手されAmberlite (商標) IRA-4B樹脂のようなフェノール含有マトリックス; Rohm & Haas Co.から入手されるAmberlite(商標) IRA-900、IRA-904、IRA-93、IRA-94、及びIRA-400の各樹脂のようなスチレンジビニルベンゼンマトリックス; Dow Chemical Companyから入手されるDowex(商標) 1、2、11、WGR、MSA-1及びMWA-1の各樹脂ならびにDiamond Shamrock Corpから入手されるDuolite(商標) A-101、A-102、及びA-114が包含される。

好ましくは該支持体は乾燥支持体1グラム当り交換容量〔懸垂(pendant)電気陽性錯化部位を基準とする〕少なくとも約0.1ミリ当量、例えば0.5ないし10ミリ当量、いわば0.5ないし5ミリ当量を有する。メタレートアニオンと不溶性支持体との間の会合が生ずるのはこの部位である。

メタレートと不溶性支持体上の電気陽性錯化部位との会合は任意の慣用の方法で生じさせることができる。通常にはローディング (loading) 技術により不溶性支持体上へのメタレートの配置を達成し、それにより可溶性メタレート塩を不溶性液体中に溶解した状態で不溶性支持体と接触させて、該部位におけるものとアニオンを置換する。

本発明に使用される、固体に担持されたメタレートの製造において有用な、メタレートに対する対イオンは好ましくは水溶性であり、しかもアルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウムイオン、銅、亜鉛、鉄、第四級アンモニウムカチオン、第四級ホスホニウムカチオン、スルホニウムカチオン及びその他のカチオン類を包含する。

不活性液体媒質には屢々水と、ヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、o-ジクロロベンゼン、メチレンクロリド、クロロホルム、四塩化炭素などのような脂肪族及び芳香族の各炭化水素ならびに置換炭化水素とが包含される。

ローディングはメタレートが溶解する任意の温度において行うことができる。採用する温度は反応物に対して不当な悪影響をもたらす温度以下であることが好ましい。通常には該温度は約0℃ないし約120℃、例えば約15℃ないし100℃であろう。任意の便宜な圧力を採用することができ、大気圧以下の圧力が支持体全体にわたるメタレートアニオンの分散を促進する場合がある。ローディ

ング操作は典型的には、所望量のメタレートアニオンが電気陽性錯化部位と会合して来ることができるのに十分な時間にわたって適当な雰囲気下に行われ、該適当な雰囲気は空気又は窒素のような実質的に不活性な雰囲気でありことが多い。この時間は一般的に方法、試薬及び採用する条件と共に変動するけれど屢々には約0.5ないし50時間、例えば約1ないし15時間である。得られたメタレート含有生成物は濾過、デカンテーション及び蒸発のような任意の便宜的な物理的分離技術によって回収することができる。

不溶性支持体上の電気陽性錯化部位と会合状態にある所望のメタレートをを得るためにはメタレート形態を使用する必要はない。たしかに、加水分解中においてその場に生成するものを含めてローディング後の反応によりメタレートを生成する任意の形態の金属が適当であると思われる。したがって金属含有アニオンは、例えば塩化物及ヨウ化物のようなハロゲン化物; 硫化物; 脂肪族もしくは芳香族の炭化水素、又は類似の置換基を有することができる。一般的にメタレート又はメタレート前駆物質の選択は該化合物の入手容易性、及び不溶性支持体の電気陽性錯化部位との会合を形成するための該化合物の加工特性、ならびに、メタレートの前駆物質の場合において、所望の生成物を生成する能力に更に関係する。

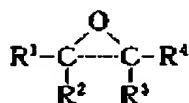
典型的にはローディング中におけるメタレートイオン対電気陽性錯化部位のモル比は約1:100から約100:1までの間、屢々には約1:1から25:1までの間である。会合メタレートアニオンにより製造した生成物においては、会合メタレートアニオンを有する電気陽性錯化部位対全電気陽性錯化部位の比は屢々には約1:10から1:1までの間、好ましくは約0.9:1から1:1までの間である。メタレートアニオンがモリブデート及びタングステートのようにたとえ2又はそれ以上の負電荷を有することがあつても該メタレートアニオンは電気陽性錯化部位の1個のみと会合することができることが一般的に認められている。典型的にはメタレートを負荷された支持体は慣用の元素分析により測定して、乾燥支持体の全重量を基準にしてメタレートの金属(金属基準)少なくとも約0.1重量%、好ましくは少なくとも約1重量%、屢々約2~30重量%、例えば5~25重量%

19

を包含する。不溶性支持体の電気陽性錯化部位の飽和が、該不溶性支持体上の電気陽性錯化部位と会合して含有されているメタレート最大重量%に対する唯一の制限である。活性及び寿命上の理由から飽和水準にできるだけ接近させることが一般的に望ましい。更にその上、メタレートアニオンと電気陽性錯化部位との会合が加水分解条件下における電気陽性錯化部位の安定性を促進することも考えられる。このことは所望のアルキレングリコール生成物に対し、電気陽性錯化部位の分解が悪影響を及ぼすことになる場合に特に重要である。例えば第四級アミン含有アニオン交換樹脂を使用する場合に、該樹脂の分解によりアミンが生成する場合があります、これがアルキレングリコール生成物に臭気を与えることがある。

アルキレングリコールの製造についての検討

アルキレングリコールを生成するために使用することのできる隣位アルキレンオキシドは一般式：



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は同一であるか又は異なっており、水素、1個と10個との間の炭素原子を有するアルキル、約12個までの炭素原子を有する単環式及び二環式のアリール、約7ないし10個の炭素原子を有するアルカリール、7ないし約15個の炭素原子を有する単環式又は二環式のアラール、2個又は3個の炭素原子を有するアルケニル、3ないし約8個の炭素原子を有するシクロアルキル、ならびに3ないし約8個の炭素原子を有する R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 のうちの2個を結合させた環構造である)を有する。代表的なアルキレンオキシドはエチレンオキシド；プロピレンオキシド；イソブチレンオキシド、1，2-ブチレンオキシド及び2，3-ブチレンオキシドを包含するブチレンオキシド；ペンチレンオキシド；スチレンオキシド；シクロヘキセンオキシドなどである。好ましくは該アルキレンオキシドは2個又は3個の炭素原子を有する脂肪族アルキレンオキシド、すなわちエチレンオキシド及びプロピレンオキシドである。

アルキレンオキシドはそれらの製造法と同様に

20

周知である。例えばアルキレンオキシドは触媒の存在下においてオレフィンとオルガノヒドロペルオキシドとを反応させることにより、又は銀触媒の存在下における、分子状酸素含有ガスによるアルキレン（特にエチレン）の部分酸化により製造することができる。アルキレンオキシドは、加水分解からのアルキレングリコール生成物中に面倒な不純物を生成させることのある成分の存在を回避するために精製することが屢々であった。

5 水は対応するアルキレングリコール生成物の共反応物として使用され、しかも好ましくは液体として供給される。しかしスチームを使用することもできる。通常には水は適当な品質のアルキレングリコール生成物を提供するために十分な純度を有するものである。水は蒸留するか、又は例えばイオン交換処理により脱ミネラル化することができる。

本発明方法において、反応領域に供給される際におけるアルキレンオキシドを基準とする水のモル比は一般的に少なくとも約0.1である。しかしながらアルキレンオキシドとの化学量論に基づく反応に必要な水の量を越える少なくともわずかにモル過剰の水を維持して、モノアルキレングリコール生成物に対するアルキレンオキシドの、より高い選択性を確保することが望ましい。該モル比は50よりも大であることができるけれど、そのような高い比率は、アルキレングリコールの回収に要するエネルギーの故に工業的に魅力的でないことを屢々実証している。典型的には水対アルキレンオキシドのモル比は約1：1と40：1との間、いわば約1：1と30：1との間であり、モノアルキレングリコールに対する高選択率が望まれる場合には該モル比は少なくとも約5：1ないし30：1が好ましい。

35 本発明方法においてはアルキレングリコールへの反応は少なくとも二つの経路により進行することができると思われる。第一の経路は慣用の経路であり、この場合アルキレンオキシドを水と直接に反応させる。この経路においてはアルキレンオキシドをアルキレングリコールとの反応に利用することができる。第一の経路に相対する経路は、モノアルキレングリコールの供給に対し高度に選択性であると思われるメタレートアニオンを包含する経路である。上記各経路の特定の割合は、と

21

りわけて、使用されるアルキレンオキシド、水、アルキレングリコール及びメタレートアニオンの濃度とアルキレンオキシド及びメタレートアニオンの種類とに関係する。

モノアルキレングリコールに対する、より大きな選択率が求められる場合は慣用の経路に比較してメタレート経路を通る加水分解反応の割合を高める条件下に反応を行うことができる。例えば反応器の単位容積当り大量のメタレートを供給することができる。一般的に反応帯域におけるメタレート部位対アルキレンオキシドのモル比は少なくとも約0.0001:1であり、屢々には少なくとも約0.01:1である(しかし或る種のメタレートアニオン、例えばタングステート及びモリブデートはアルキレンオキシドと会合することのできる部位の1個以上を有すると思われる:この検討の目的に対してメタレート部位のモル数はメタレートアニオンのモル数として計算する)。或る場合には反応帯域に存在するアルキレンオキシドとの反応に対して、化学量論基準における必要量よりも大量のメタレート部位を供給することが望ましいことがある。したがって反応帯域におけるメタレート部位対アルキレンオキシドのモル比は20:1、又は50:1もしくはそれ以上であることさえもできる。反応器の容積及びメタレートの必要量の故にメタレート部位対アルキレンオキシドのモル比は約0.01:1ないし20:1、例えば約0.05:1ないし15:1の範囲内であることが通常には経済的である。或る種のメタレートアニオンについては、アルキレングリコールへの反応を非常に迅速に進行させることができる(しかもそのことによりメタレートアニオンをアルキレンオキシドとのそれ以上の相互作用に利用することができる)ので、化学量論量よりも少量のメタレートアニオンによりモノアルキレングリコールに対する望ましい選択率をなおも与えることができる。

慣用の加水分解ルートを優勢にする加水分解条件を回避することもできる。最も明白には、慣用の加水分解の速度に対し有意の促進効果を有する酸性状態又は塩基性状態を回避するように、反応溶媒のpHを比較的に中性に維持することができる。典型的にはpHを約5と11との間、好ましくは約6ないし10.5に保ち、そして最も屢々にはpHは約6ないし10の範囲にある。

22

バナデート、タングステート及びモリブデートのような或る種のメタレートアニオンに対しては存在する種について溶媒のpHが決定的であることがある。例えば強塩基においてはオルトバナデートが主要成分であり得るけれど、中性状態においてはメタバナデートが存在する。別の試料においては、より一層酸性の媒質が、選択率を増強する有利な効果が、仮にあるとしても、殆んどないことの多い多核モリブデートの生成を促進する。

pHは当業界に周知であるように、酸もしくは塩基の添加、又は緩衝剤の添加によつて所望の範囲内に維持することができる。しかしながら、塩の存在及びその性質を考慮すべきである。なぜなら、電気陽性錯化部位からのメタレートアニオンの置換が生じ、メタレートアニオンのロスをもたらすことがあるからである。所望のpHを維持するために提案された機構は二酸化炭素か、又は硫酸、塩酸及び酢酸のような無機酸もしくは有機酸かの添加を包含する。反応溶媒のpH値の維持剤は反応中において例えば二酸化炭素でバージすること、又は反応物を反応器に導入するに先立つて1種又はそれ以上の反応物に添加することによるような任意の慣用の態様で添加することができる。例えば水成分のpHはアルキレンオキシドと混合するに先立つて所望水準に調整することができる。

pHを所望の範囲内に維持することは、メタレートアニオンと電気陽性錯化部位との間の会合の安定性を高め、しかも固体支持体、例えばアニオン交換樹脂の安定性を高める第二の効果をも有することができる。したがって、たとえ短時間における高pH範囲、例えば11以上のpH値への逸脱であつても一般的に避けるべきである。

本方法はメタレートアニオンの選択率増強効果が達成できるのに十分な温度において行う。メタレートアニオンの利点は低温において達成できると思われるけれどアルキレングリコールの生成率が不当に低いことがある。しかしながら温度は電気陽性錯化部位及び/又は不溶性支持体及び/又はメタレートアニオンが不当に有害な影響を及ぼす程に高くすべきではない。したがって本方法は約20℃と約200℃との間の温度において行うことが多い。多数のアニオン樹脂の使用についてはペンダント活性基のポテンシャル低下の故に約140℃又は150℃よりも高い温度は一般的に回避され

23

る。反応は約50℃と140℃との間、例えば約80℃から130℃又は140℃までの温度において行われることが最も多い。

米国特許第4579983号明細書に開示されているように少量のメタレートアニオンを反応混合物に添加することにより電気陽性錯化部位の安定性が高められると思われる。このメタレートアニオンは反応過程に電気陽性錯化部位から喪失したすべてのメタレートアニオンを補充するものと思われる。供給されるメタレートアニオンの量は反応帯域に供給される反応物を基準にして例えば1000重量ppm以下、いうなれば約1ないし1000重量ppm、例えば約5ないし250重量ppmのように比較的少量でよいことが多い。屢々には、添加されるメタレートアニオン対電気陽性錯化部位と会合しているメタレートアニオンのモル比は1:20以下、例えば1:50ないし1:1000である。

メタレートアニオンは任意の便宜な解離性メタレートアニオン含有物質として供給することができる。したがって、メタレートアニオン含有物質は水溶性の酸又は塩であることが多く、すなわちカチオンには水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウムイオン、銅、亜鉛、鉄、第四級アンモニウムカチオン、第四級ホスホニウムカチオン、スルホニウムカチオンなどが包含される。カチオンはナトリウム又はカリウムがその入手容易性の故に好都合である。しかしながら場合によつては、該カチオンが優先的に溶解することのできる水不混和性相中に抽出することにより該カチオンをアルキレングリコール生成物から分離するのを容易にするために有機質含有カチオンを使用することが望ましい。更に詳細な検討については米国特許第4571440号明細書に開示されている。メタレートカチオンの回収については例えば米国特許第4560813号明細書に開示されているようなアニオン交換固体によつて行うこともできる。

該メタレートアニオンは電気陽性錯化部位と会合状態にある最初のメタレートアニオンと同一である必要はない。しかしながら最初からのメタレートアニオンは添加されたメタレートアニオンにより置き換えられる傾向がある。したがって通常には、添加されるメタレートアニオンは最初のメタレートアニオンと同一である。

24

圧力は大気圧以下、大気圧又は大気圧以上であることができる。本方法は通常には反応物を液相に保つのに十分な圧力下において行う。便宜上から、典型的には反応を大気圧以上、例えば1cm²当り約0.1kgと1000kgとの間のゲージ圧力、好ましくは1cm²当り約2kgと100kgとの間のゲージ圧力下において行う。

本発明によるアルキレングリコールの製造は気体の存在下に行うことができ、該気体は好ましくは不活性である使用することのできる気体には空気、二酸化炭素、窒素、アルゴンなどが包含される。二酸化炭素は本方法の性質そのものにより、及びアルキレンオキシド（特にエチレンの部分酸化によるエチレンオキシド）の原料として、アルキレンオキシドの加水分解中に屢々存在する。二酸化炭素対アルキレンオキシドのモル比を0.1:1以下、特に0.05:1以下に保つことが望ましいことが多い。二酸化炭素は米国特許第4578524号明細書に開示されているようなバナデートアニオンにより与えられる選択率を増強する或る量において使用することができる。

本方法は溶媒の存在下に行うことができ、該溶媒は固体支持体、電気陽性錯化部位、メタレートアニオン、アルキレンオキシド又はアルキレングリコールに対し不当に悪影響を及ぼさないものである。

本発明方法はバッチ反応として、又は連続法として行うことができる。慣用的にはアルキレングリコールの製造のための加水分解法は連続基準において行われ、本発明方法はそのような連続操作に対し同様に適合することができる。このような操作においてはアルキレンオキシドと水との反応物を反応器に導入する。該反応物は予め混合されていることも、されていないこともあり、該反応器は等温、断熱又は混成の各状態に保たれていることができる。反応物は1点において反応帯域に添加することができ、あるいは1種又はそれ以上の反応物をいくつかの点において導入することができる。

加水分解は1個又は数個の帯域において行われることがあり、それら帯域のすべて、又は若干が本発明のメタレート含有固体支持体を有している。加水分解反応は発熱性であり、しかもそれ故に導入反応物の温度及び反応器からの熱伝達能力

25

が反応器内の温度に影響する。同様に、未反応及び過剰の反応物ならびに溶媒のような反応媒質のその他の成分が熱シンク (heat sink) として作用する。1個よりも多い反応器を使用する場合又は段階反応器を使用する場合には次の反応器又は段階に通る物質の若干又は全部を冷却除熱して温度調節することができる。

慣用の加水分解反応器は実質的に断熱的であり、水を蒸発させてアルキレングリコールを回収するための高温を達成することができる。メタレートアニオンの会合、電気陽性錯化部位及び支持体を維持する見地から好ましいことがあるので等温反応器が好ましい場合がある。更に、等温反応器に使用される一定温度は断熱反応器への導入温度よりも高温であることができるのでメタレートアニオンの必要量は断熱反応器におけるそれよりも少量でよい。

一般的に反応は、実質的にすべてのアルキレンオキシドが反応することを保証するのに十分な時間にわたって行われる。実質的に完全な反応を達成するに要する時間の量は温度、反応物の存在量などのような他の、採用される条件によつて定まる。反応は非常に短時間、例えば数分の1秒にわたって行うことができ、また所望により複数時間までの間にわたって行うことができる。

アルキレングリコールは任意の慣用の方法によつて反応流出液から回収することができる。典型的には一連の多重効用蒸発器において水を除去し、真空蒸留によりアルキレングリコールを更に精製する。

以下の例は本発明の理解を助けるために用意したものであつて、本発明を制限するためのものではない。特にことわらない限り、固体の百分率及び部はすべて重量を基準とし、そして液体の百分率及び部はすべて容量を基準とする。

例 1

第4級アンモニウム官能価を有する商品名アンバーライト (Amberlite) IRA904 (ロール・アンド・ハース (Rohm & Haas)) の強塩基性アニオン交換樹脂 (米国特許目録級数30乃至50メツシュ、塩化物型、交換能力0.7meq/ml湿潤状態) 100gに、5.0重量%-モリブデン酸ナトリウム水溶液500gを加えてスラリーを形成させた。このスラリーを室温で1/2時間攪拌し、そして樹脂か

26

ら液相を傾瀉させた。5重量%-モリブデン酸ナトリウム水溶液500gをさらに樹脂に加え、そして得られたスラリーを2.54cm (1インチ) (内径) × 50.8cm (20インチ) のガラス製イオン交換カラムに仕込んだ。この樹脂に、合計2000gの5.0重量%-モリブデン酸ナトリウム水溶液を通過させ、次いで500gの1重量%-モリブデン酸ナトリウム水溶液を通過させた。このカラムからの流出液は、塩化物をモリブデン酸陰イオンと交換する完全度を示す指標として、塩化物含有量についてイオンクロマトグラフィーで分析したところ、1ppm以下の塩化物イオンを含有することを測定した。この樹脂を回収し、そして1回につき水200mlを用いて5回洗浄した。

例 2

第4級アンモニウム官能価を有する商品名DOWEX MSA-1 (ザ・ダウ・ケミカル社 (The Dow Chemical Company)) の強塩基性陰イオン交換樹脂 (20乃至50メツシュ、塩化物型、交換能力4.0meq/g乾燥状態) 25.0gに、3.0重量%-メタバナジウム酸ナトリウム (NaVO₃) 水溶液800gを加えてスラリーを形成させた。このスラリーを室温で2時間攪拌した後、液相を傾瀉させた。樹脂は水500mlで2回洗浄した。次いで、この樹脂を3重量%-メタバナジウム酸ナトリウム水溶液200gでスラリー化させ、そして1.27cm (0.5インチ) (内径) × 50.8cm (20インチ) のイオン交換カラムに仕込んだ。この樹脂に、合計2000gの3重量%-メタバナジウム酸ナトリウム水溶液を通過させ、続いて2ℓの蒸留水を通過させた。次いで、この樹脂に1ℓの熱水 (50~75℃) を通過させた。次いで、樹脂を真空回収した。この樹脂の分析結果は下記の通りである。

樹脂の元素分析

C%	H%	N%	V%	Na%	Cl%
48.04	7.11	4.45	16.91	.09	.02
(3.2meq/g) (3.3meq/g)					

例 3

商品名DOWEX MSA-1 160gを水300ℓを加えてスラリーを形成させた。このスラリーを2.54cm (1.0インチ) (内径) × 63.5cm (25インチ) のイオン交換カラムに充填した。この樹脂に下記の溶液を (順次) 通過させた。

27

- 1 0.1重量%-モリブデン酸の温水溶液 (約50℃) 2ℓ;
- 2 湯水 (約50℃) 1ℓ;
- 3 1重量%-水酸化ナトリウム水溶液1.2ℓ;
- 4 水1ℓ;
- 5 モリブデン酸カリウム4.0重量%及びモリブデン酸0.1重量%を含む水2ℓ;
- 6 4.0重量%-モリブデン酸カリウムの温水溶液 (50℃) 4ℓ;
- 7 2.0重量%-モリブデン酸カリウムの温水溶液 (50℃) 4ℓ;
- 8 1.0重量%-モリブデン酸カリウムの温水溶液2ℓ;
- 9 0.5重量%-モリブデン酸カリウムの温水溶液2ℓ。

次いで、この樹脂を真空ろ取した。

以下の例では、後述の分析法を用いて、反応液から得られる試料中のアルキレングリコール生成物を測定した。これらの試料は1, 3-ブタンジオール約2重量%を内部標準として加えることによつて調製した。この混合物約50μℓを血清ビン内で商品名Regisilシラン1.0mlに加え、そして少なくとも約12時間混合した〔このRegisilは(BSTFA) N, N-ビストリメチルシリルトリフルオロアセトアミドであつて、米国イリノイ州モートン・グローブ (Morton Grove) のレジス・ケミカル社 (Regis Chemical Company) から入手できる〕。モノエチレングリコール、ジエチレングリコール及びトリエチレングリコールは、標準的な気相クロマトグラフィーにより、下記のカラムを取付けたヒューレット・パツカード (Hewlett Packard) 5880(商品名) のガスクロマトグラフを用いて測定した。このカラムとは、米国ペンシルベニア州ベレフオンテ (Belleville) のスベルコ社 (Supelco, Inc.) から入手できる、80~100メツシュのChromosorb W Hp(商品名) 上に固定させた20%-OV-101メチルシリコンの固定液相を充填した4m×外径0.32cm (1/8インチ) のステンレス鋼製カラムである。各グリコール成分に対する選択率は、目的とするグリコールの重量%をモノエチレングリコール、ジエチレングリコール及びトリエチレングリコールの各重量%の和で除した比として計算する。

28

例 4

アンバーライトIRA 904(商品名) 約10gを5.0重量%-モリブデン酸ナトリウム水溶液中に懸濁させた。次いで、この樹脂をガラスカラム (2.54cm×40.64cm) に移し、この中に追加量のモリブデン酸溶液を加えて塩化物の溶離を図つた。この樹脂を洗浄して過剰のモリブデン酸塩を除去した。次いで、樹脂をガラスろ過器に移して過剰の水を除去した。この半乾燥状の樹脂約10.0g及び脱イオン水約100.0gを、攪拌したステンレス鋼製オートクレーブ (300cc) に仕込み、そしてこのオートクレーブに窒素をバージし、次いでエチレンオキシド10.2gを60psig(ゲージ圧約4気圧) で仕込み、そして800rpmでの回転を開始した。オートクレーブの温度を約25℃ (室温) から約120℃に上昇させ、そしてこの温度で約1.5時間保ち、次いで徐冷した。120℃の温度に達してから約3時間後、温度は約71℃であつた。この工程中、圧力は初圧60psig(ゲージ圧約4気圧) から、120℃の温度に最初に到達した時点で約97psig(ゲージ圧6.6気圧) に上昇し、やがて冷却を開始した時点では約66psig(ゲージ圧4.5気圧) まで降下した。このオートクレーブを空にし、そして蒸留水で洗浄した。固体分約4.1gを除去した。分析の結果、モノエチレングリコールへの選択率は約94% (エチレンオキシドの転化率約100%) であることがわかつた。

例 5~16

これらの実験は、U次型の外径0.95cm (3/8") のステンレス鋼製反応器内で行なつた。一般に、この反応器にはその両端から所望容量の樹脂を水中のスラリーとして仕込んだ。反応器に仕込んだ湿潤樹脂の容量及び反応器の長さは表1に掲げる通りである。この樹脂は、ベッドの各端部に配置したステンレス鋼製フリットで適所に保持した。冷水 (5℃) 及びエチレンオキシド (並びに使用した場合にはアルカリ金属酸塩も) を供給槽 (内容量900cc) に仕込み、そして窒素と共に25psig (絶対圧力約2.7気圧) に加圧して保つた。ステンレス製管 (0.16cm, 1/16") により、反応剤を供給槽から反応器へ、そして生成物を反応器から反応物受槽に運んだ。背圧調節器を用いて系の圧力をゲージ圧約13気圧 (200psig) (窒素) に保つた。反応器への反応剤の流れは二重ピストン式の

高圧液体クロマトグラフィー用ポンプによつて制御した。反応生成物は、反応器出口の線の螺旋状にした部分を水浴に浸漬することにより、周囲温度まで冷却した。このU字型反応器は、(典型的には反応器内の樹脂のレベルまでのみを)攪拌した恒温油浴に浸漬した。

アルキレンオキシドの転化率は注記のない限り実質的に100%であり、そしてモノアルキレングリコールの選択率は表1に示す通りである。表示したアルカリ金属酸塩の水溶液を用いて、陰イオ

ン交換樹脂触媒を調製した。いずれの場合も、金属塩陰イオンと交換した後の、洗浄溶離液の塩化物濃度は、イオンクロマトグラフィーで測定時に約5ppm以下であつた。一般的な手順により、樹脂を金属酸塩の水溶液(約5重量%)中に、室温で約1/2時間攪拌しつつ懸濁させ、洗浄し、次いで塩化物が實際上完全に交換されるまで、この樹脂を充填したガラスカラムに金属酸塩の水溶液を流すことによつて金属酸塩と反復接触させた。次いで、この樹脂を十分水洗した。

37

38

表 1

例	反応精溶液				樹脂の種類/使用金 属酸塩	反応器内 の溶剤量 (cc)	反応器 の長さ (cm)	流速 ml/分	反応 温度 ℃	モノアール キレング の選択率 %	摘要
	アルキレン オキシド/ 重量%	水 (重量%)	アルカリ金属 酸塩/重量%	なし							
5	EO/9.1	90.9	なし	Amberlite 804/ WO_3	20	43	0.5	130	98.7	モリブデン酸ナトリウムの代りにタングステン酸ナトリウムを用いた以外は、例1と同様に調製した樹脂	
6	EO/9.1	90.9	なし	DOWEX MSA-1/ MoO_3	20	43	1.5	130	98.7	主たる副生物は検知されなかつた。生成物中に30%以下の溶出モリブデン酸塩が認められた。メタバナジウム酸塩の代りにモリブデン酸塩を用いる以外は例2と同様に調製した。	
7	EO/12.5	87.5	なし	DOWEX MSA-1/ WO_3	11.5	25	0.8	130	97.9	例2と同様に調製した樹脂。	
8	EO/12.5	87.5	なし	DOWEX MSA-1/ WO_3	11.5	25	0.8	130	97.5	例5と同様に調製した樹脂。	
9	PO/12.5	87.5	なし	DOWEX MSA-1/ MoO_3	11.5	25	0.5	130	98.0	例1と同様に調製した樹脂。	
10	EO/12.5	87.5	なし	DOWEX MSA-1/ MoO_3	11.5	25	1.0	130	98.2	窒素の代りに CO_2 で供給槽を加圧することにより、二酸化炭素を飽和させた原料。例1と同様に調製した樹脂。	
11	EO/9.2	90.8	$\text{Na}_2\text{MoO}_4/6$	DOWEX MSA-1/ MoO_3	15	33	1.0	146	98.4	例1と同様に調製した樹脂。	
12	EO/10.1	89.9	$\text{Na}_2\text{MoO}_4/140$	DOWEX MSA-1/ MoO_3	15	33	.72	152	96.7	例1と同様に調製した樹脂。	
13	EO/7.7	92.3	$\text{Na}_2\text{PO}_4/102$	DOWEX MSA-1/ WO_3	19.5	43	1.0	131	98.2	例5と同様に調製した樹脂。	
14 (比較例)	EO/12.5	87.5	なし	DOWEX MSA-1/ V_2O_5	14.5	33	1.00	121	97.9	メタバナジウム酸ナトリウムの代りにピロバナジウム酸ナトリウムを用いた以外は例2と同様に調製した樹脂。	
15	EO/20.0	80.0	$\text{Na}_2\text{VO}_4/170$	DOWEX MSA-1/ WO_3	19.5	43	.80	135	94.1	例5と同様に調製した樹脂。	

EO=エチレンオキシド PO=プロピレンオキシド

EO=エチレンオキシド PO=プロピレンオキシド

例 16~32

例16乃至32には、金属酸塩陰イオンと組合せた樹脂を調製するのに用い得る種々の手順を説明する。これらの例のうちのいくつかについては、水中（周囲温度）に三酸化モリブデンの懸濁液を作り、そしてこの懸濁液を攪拌下に、化学量論に基づいてモリブデン酸塩に完全転化するに足る量の所望陽イオンの水酸化物で処理することにより、リチウム、ナトリウム、カリウム及びアンモニウムのモリブデン酸塩を水溶液中で調製する。典型的には、この攪拌は水溶液のpHが数分間にわたって一定となるまで続ける。水溶液中に固体が残留するか、又はこの水溶液のpHが7以下であれば、水溶液のpHが7~8の間で安定するまで既知少量の陽イオン水酸化物溶液を加えることができる。アンモニウム塩を製造する場合には、水酸化アンモニウムを水溶液（約0.7モルの水酸化アンモニウム）として加える。下表にモリブデン酸塩を含む溶液を識別表示する。

表 II

モリブデン酸塩を含む溶液水酸化物反応剤

	種類	最初の量	三酸化モリブデンの量	水の最初の量
溶液A	LiOH	13.75g	41.4g	945g
溶液B	NaOH	19.47g	34.91	945g
溶液C	KOH	23.56g	30.22g	945g
溶液D	NH ₄ OH	729ml	36.73g	235ml

これらの樹脂の調製は、一般に樹脂を金属酸塩含有水溶液による処理用のガラスカラム（5×100cm）に仕込むことによつて行なう。下記の樹脂がその一例である。

樹脂 I ザ・ダウ・ケミカル社から入手可能なDOWEXI-X8(商品名)陰イオン交換樹脂、40~60メツシュ、第4級アンモニウム官能価を有する強塩基性樹脂、塩化物型、ゲル型、交換能力は約3.5meq/g乾燥樹脂。

樹脂 II ザ・ダウ・ケミカル社から入手可能なDOWEX3(商品名)陰イオン交換樹脂、第4級アンモニウム官能価を有する弱塩基性樹脂、ゲル型、交換能力は約6.0meq/g乾燥樹脂、HCl処理品。

樹脂 III ローム・アンド・ハース社から入手可能なアンバーライトIRA-410CP(商品名)陰イ

オン交換樹脂、第4級アンモニウム官能価を有する強塩基性樹脂、塩化物型、ゲル型、交換能力は1.3meq/ml湿潤樹脂。

一般の手順として、樹脂は攪拌した丸底フラスコ（500ml）中で沸騰水（約200ml）を用いて約1時間処理し、次いでガラスカラム（5×100cm）に移すことができる。このカラムは水蒸気で外側から加熱して、カラムの内容物を約100℃にすることができる。これらの説明において、樹脂は約100℃であるか、又は周囲温度（18~24℃）であるかのいずれかである。次いで、この樹脂を6N一塩酸水溶液約500mlで処理する。いずれの場合も、処理（洗浄）には樹脂床に溶液を重力によつて毎分約5mlの速度で通過させることが含まれる。酸洗いの後には、典型的には水約200ml、次いで6N一水酸化ナトリウム水溶液約500ml、続いて水約200ml、さらに前記の塩酸水溶液約500ml、そして最終的に水約200mlによる洗浄が続く。

次いで、処理した樹脂は同様にして、上記の金属酸塩陰イオンを含む溶液と接触させ、次いで水約200mlで洗浄することができる。これらの例は下記の表IIIにまとめてある。

表 III

例	樹脂	樹脂量(g)	溶液	加熱ガラスカラム	注記
16	I	50	A	有	
17	I	50	A	なし	
18	I	50	B	有	
19	I	50	B	なし	
20	I	50	C	有	
21	I	50	C	なし	
22	I	50	D	有	
23	I	50	D	なし	
24	I	100			a
25	I	20			b
26	I	20			c
27	I	100			d
28	I	100		なし	e
29	II	52			f
30	III	50		なし	
31	III	50		なし	g
32	III	50		なし	h

a 上記の手順の代りに、水約200g及びパラモリウデン酸アンモニウム・4水和物

35

((NH₄)₂Mo₇O₂₄ · 4H₂O) 約20gを含む攪拌した500ml-ガラスフラスコ内に樹脂約100gを仕込むことにより、金属酸塩を含む樹脂を調製する。濃縮水酸化アンモニウムをフラスコに加えてpH約7を得る。この混合物を約1時間攪拌し、そして液体を傾瀉させる。この樹脂を同様にさらに2回処理する。

b 上記の手順の代りに、水約250mlにモリブデン酸ナトリウム (Na₂MoO₄) 16.8gを溶かした溶液を調製し、そしてガラスカラム中に含まれる樹脂を滴下通過させる。その後、この樹脂を水約1ℓで洗浄する。

c 上記の手順の代りに、樹脂約20gをカラム内に仕込み、水約200gに水酸化ナトリウム約5gを溶かした溶液で処理し、次いで水約300gで洗浄する。その後、水約300gにH₃PO₄ (MoO₃)₁₂約10gを溶かした溶液をこの樹脂に通す。最終洗浄として、水約300mlを使用する。

d 注記a記載の手順を用いるが、但し、濃縮水酸化アンモニウムを混合物に加えることはしない。

e パラモリブデン酸アンモニウム約100g及び三酸化モリブデン10gを水約2kg中で1/2時間攪拌し、次いで固体分を除去するために溶液を濾過することにより、金属酸塩を含む溶液を調製する。

f 上記の手順の代りに、樹脂を沸騰水中で約1時間加熱し、冷却し、ガラスカラムに入れ、次いで4床分の容量の水、続いて0.1N-塩酸水溶液約500ml、次に0.1N-水酸化アンモニウム水溶液約500ml、さらに水500ml、次いで上記の塩酸水溶液200mlを用いて洗浄した。次いで、この樹脂を常法により溶液Dで処理する。

g 使用した金属酸塩を含む溶液は、水約500mlに溶かしたタングステン酸ナトリウム (Na₂WO₄) 約50gである。

h 使用した金属酸塩を含む溶液は、水約500mlに溶かしたモリブデン酸ナトリウム (Na₂MoO₄) 約50gである。

調製した樹脂は、エチレンオキシドからエチレングリコールへの加水分解時に用いるが、例5に記載したような工程の装置を使用できる。これらの調製した金属酸塩陰イオンを含む樹脂は、すべてモノエチレングリコールへの高い選択率を示

36

す。

ポリ-4-ビニルピリジン樹脂を50°乃至60℃で約1時間パラモリブデン酸アンモニウム (約10重量%の水溶液) と接触させ、水洗し、そしてモリブデン酸塩を含む溶液と再び接触させる。この溶液をpH約7乃至8に調節し、1時間後に蒸留水で洗浄した。この樹脂をエチレンオキシドの加水分解 (水2重量部対エチレンオキシド1重量部) に用いた場合、樹脂を用いずに達成されるよりも低いモノエチレングリコールへの選択率を生じる。このことは、この樹脂が不活性でない証拠であると考えられる。

例 33-46

前記の例に従って調製したものと同一樹脂を用いてエチレンオキシドを加水分解するために、例5に関連して記載したものと同一装置を用いる。各例とも、樹脂約14g (湿潤状態) に反応器に仕込む。この詳細について表IVにまとめる。

表 IV

例	樹脂の例	水:エチレンオキシドの重量比	反応剤溶液の流速 (ml/分)	浴温 (°C)	モノエチレンオキシドへの選択率 (%)
33	19	2:1	0.5	110	97
34	32	2:1	0.5	160	94
35	20	4:1	1.0	140	98
36	17	4:1	1.0	140	98
37	21	4:1	1.0	140	98
38	25	6:1	1.15	115	99
39	24	10:1	1.0	100	99
40	24	10:1	0.5	130	99
41	24	2:1	1.0	130	97
42	27	2:1	0.4	105	70
43	23	1:1	0.4	120	79
44	30	2:1	0.5	130	83
45	33	2:1	0.5	140	89
46	29	2:1	0.5	110	72

例 47(比較例)

クロロメチル化スチレン-ジビニルベンゼン共重合体 (橋かけ率20%) 約14.7gを、トルエン40ml及びジメチルフェニルホスフィン約8gを含むガラスフラスコに仕込んだ。この混合物を室温 (約20°~22°C) で約20分間攪拌し、次いで攪拌しつつ70°Cで約1時間加熱した。冷却後、液体を傾

37

滴させ、そして重合体を連続的に各々50ml量のトルエン、イソプロパノール、エタノール、メタノール及び水で洗浄した。次いで、水約100mlをこの重合体に加え、そして混合物を沸騰させて冷却し、そして約15時間放置した。湿潤重合体の P^{31} -NMRスペクトルは、 H_3PO_4 の24.2ppm下方領域に共鳴を示しており、これはホスホニウム塩について予想されるものである。この重合体を重合体Aと呼ぶ。

重合体Aを充填床に仕込み、そしてモリブデン酸ナトリウム約100gを含む水溶液約2ℓを室温で徐々に通過させた。この床を水洗して重合体Bを得た。

これらの重合体A及びBを、例5乃至例16と関連して記載したものと同一装置内で、エチレンオキシドの加水分解に用いた。浴温は約112℃、加水分解度はエチレンオキシド1重量部につき水2重量部、液体の流速は約0.5ml/分であり、重合体約14gを用いた。各重合体A及びBについて、モノエチレングリコールへの選択率は約71%であった。高い選択率が得られないという失敗は、高度に橋かけした重合体及び第4級ホスホニウム基がモリブデン酸塩陰イオンを閉塞すること、又はモリブデン酸塩陰イオンと官能性部位との会合が困難であることによる。

例 48

Dowex1-X8(商品名)樹脂を、モリブデン酸パラアンモニウム $((NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O)$ 10重量%を含む水溶液中で攪拌した。この手順を2回行なった。次いで、樹脂を水洗して残留モリブデン酸パラアンモニウムを除去し、続いて水酸化アンモニウムでpHを約7に調節した。

この樹脂を用いてエチレンオキシド及びシクロヘキセンオキシドを加水分解した。この樹脂をシクロヘキセンオキシドの水溶液と約100℃で接触させ、そしてシクロヘキセンオキシドを1, 2-シクロヘキサジオールに加水分解した。

例1記載の攪拌したオートクレーブに樹脂、水及びエチレンオキシドを仕込んだが、水のエチレンオキシドに対する重量比は約2:1であった。このオートクレーブを約100℃の温度に保ち、そしてエチレンオキシドを加水分解した。モノエチレングリコールへの選択率は約90%であった。

例 49

38

ガラス容器にCat-Floc(商品名) T-1重合体の水溶液(約15重量%) 400gを仕込んだ。この重合体は、カルゴン社(Calgon, Inc.)から入手可能であり、平均分子量約300000、及び塩化物陰イオンと会合した第4級アンモニウム基である複素環状窒素有するものである。この溶液に水約1600ml、続いて湿潤DOWEX MSC-1(商品名)陰イオン交換樹脂(スルホン官能基を有し、ザ・ダウ・ケミカル社から入手可能なもの)約80mlを加えた。この混合物を温度約50℃で1夜攪拌した。液体を傾瀉させ、そして水1200mlと、Cat-Floc T-1(商品名)重合体を含む水溶液400mlとを加えた。この混合物を約70°乃至80℃で約5時間加熱しつつ攪拌した。液体を傾瀉させ、そして水1200mlを用いて別の混合物を生成させ、次いで攪拌しつつ約70°乃至80℃で5時間加熱した。液体を傾瀉させ、そして固体の樹脂を水500mlで2回洗浄した。

モリブデン酸ナトリウム約5重量%を含む水溶液約1ℓ中で樹脂をスラリー化することにより、金属酸塩を樹脂に混合した。このスラリーを攪拌しつつ約50℃で3時間加熱した。液体を傾瀉させ、そしてこのスラリー化工程をさらに2回行なった。液体を傾瀉させた後、樹脂をガラスカラム(直径約2.5cm)に仕込み、そしてこのカラムにモリブデン酸ナトリウム3重量%を含む水溶液約1.5ℓを比較的低速度(5ml/分内外)でポンプで送った。

例5乃至例16の関連で記載したような装置を使用して、この樹脂をエチレンオキシドの加水分解に用いた。反応器の長さは約33cmであり、この反応器には樹脂がゆる目に詰っていた。樹脂床と各フリットの間にはガラス繊維を入れて、フリットが塞がるのを防いだ。反応器に供給する溶液は、水約1800g、エチレンオキシド180g及びモリブデン酸ナトリウム約0.6gを含んでいた。供給速度は約0.2乃至1.0ml/分で変動させた。この反応器を温度約125℃及びゲージ圧約14気圧に保った。供給速度約0.2ml/分では、エチレンオキシドの転化は実質的に完全であり、そしてこの生成物をモノエチレングリコールへの選択率について分析したところ、約93%であった。

例 50

ダブルユー・アール・グレース社(W.R.

39

Grace Co.) のダビソン・ケミカル・ディビジョン (Davison Chemical Division) から入手可能な Davison 59 (商品名) シリカゲル (米国篩目級数約 8 乃至 20 メッシュ) 約 50 g を 500 ml ガラス製三角フラスコに仕込み、そして濃塩酸 2 重量部：水 1 重量部を含む溶液 253 g を加えた。冷却器 (水冷型) をこのフラスコに取付けた。上記の溶液を 3 時間還流させ、そして液体を傾瀉し別した。固体分を 3 回水洗し、そして直径約 2.5 cm 及び長さ約 70 cm を有するガラスカラムに仕込んだ。次いで、pH が約 6 乃至 7 の範囲内になるまで、水をシリカゲル床にポンプで送った (水約 4 l)。メタノール約 500 ml をカラムに加えてシリカゲルを脱水し、そして固体分を回収するが、メタノールで覆ったまま保った。

酸で活性化したシリカゲルを傾瀉によつてメタノールから分離し、そしてこのシリカゲルを予め乾燥した 500 ml 丸底フラスコにトルエン 300 ml と共に仕込んだ。このフラスコを窒素でパージし、冷却器を取付け、次いで加熱還流させた。上澄み約 35 ml (液体として) を回収した。この混合物を約 60°C に冷却し、そして (N, N-ジメチル-3-アミノ) プロピルトリメトキシシラン 8.6 g を溶液に滴下した。次いで、この溶液を 1 夜還流させ、そして上澄み物質約 10 ml を回収した。約 60°C に冷却後、別にシラン 8 g を滴下し、そしてこの溶液を 4 時間還流させ、そして約 60°C に冷却した。水約 1 l を加え、そしてこの溶液を再び 1 夜還流させた。約 60°C に冷却後、シロキサン約 5 g を加え、そしてこの溶液を約 4 時間還流させた。約 60°C に冷却後、水 1 l を加え、そしてこの溶液を 1 夜還流させた。次いで、この溶液を冷却し、濾過して固体分を回収し、次いでこの固体分を 150°C で約 1 時間乾燥した。分析結果は、シリカ

40

ゲルがアミン部位約 1.21 meq/g を有することを示した。

アミン部位を有するこのシリカゲル約 30 g を 1, 2-ジメトキシエタン約 100 ml と共に、攪拌した丸底フラスコに仕込んだ。この混合物に、予め調製しておいたヨードメタン 10 ml 及び 1, 2-ジメトキシエタン 5 ml を含む溶液 15 ml を加えた。この混合物を 1 夜放置し、次いで攪拌しつつさらにヨードメタン 5 ml を加え、そして得られた混合物を約 60°C に加熱した。次いで、この混合物を冷却し、固体分を濾過により回収し、そして水洗した。水洗した固体分は、直径約 2.5 cm 及び長さ約 45 cm を有するガラスカラムに仕込んだ。

モリブデン酸ナトリウム約 60 g を含む水溶液約 2 l を、温度約 80°C で上記のカラムに徐々に (約 3 乃至 5 ml/分) ポンプで送った。固体分を再び洗浄し、そして真空乾燥した。元素分析の結果は、これらの固体分はモリブデン約 1.46% を含むことを示した。

例 5 乃至例 16 に関連して記載したような装置を用いて、上記の物質をエチレンオキシドの加水分解に用いた。反応器の長さは約 33 cm であり、この部分に樹脂をゆる目に詰めた。樹脂床とフリットの間にはガラスウールを入れた。加水分解に用いた溶液は、水約 1800 ml、エチレンオキシド約 180 ml 及びモリブデン酸ナトリウム約 0.25 g を含有していた。供給速度は約 1.0~0.5 ml/分の間で変動させた。反応器はゲージ圧約 14 気圧下に約 125°C に保った。供給速度約 0.5 ml/分では、エチレンオキシドの転化は実質的に完全であり、そしてモノエチレングリコールへの選択率は約 95% であつた。約 1.5 日後に圧力が上昇し、そしてこの反応器の運転を停止した。